

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月30日

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-370897
[ST. 10/C]: [JP 2003-370897]

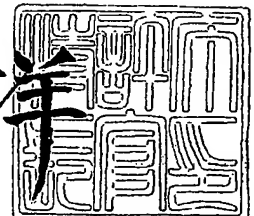
出 願 人
Applicant(s): 理研計器株式会社
古屋 長一

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋





【書類名】 特許願
【整理番号】 RK-285
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01N 27/26
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内
 【氏名】 水谷 好孝
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内
 【氏名】 松田 裕之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内
 【氏名】 石地 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 山梨県甲府市北口1-6-24-604
 【氏名】 古屋 長一
【特許出願人】
 【識別番号】 000250421
 【氏名又は名称】 理研計器株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000165952
 【氏名又は名称】 古屋 長一
【代理人】
 【識別番号】 100087974
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 木村 勝彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 199739
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

通気性隔膜を介して被検出ガスを電解液に取り込み、前記通気性隔膜に形成された電極触媒層と対極との間の流れる電解電流により被検出ガスの濃度を検出する電気化学式ガスセンサにおいて、

前記通気性隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成され、前記通気性隔膜の電解液側に電極触媒層を形成して構成された電気化学式ガスセンサ。

【請求項 2】

前記被検出ガスが、ジボラン (B_2H_6)、ゲルマン (GeH_4)、シラン (SiH_4)、アルシン (AsH_3)、セレン化水素 (SeH_2)、ホスフィン (PH_3) である請求項 1 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【請求項 3】

前記被検出ガスが、二酸化窒素 (NO_2) である請求項 1 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【請求項 4】

上記電解液が、硫酸である請求項 1 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【請求項 5】

上記電解液の濃度が 1 乃至 11.5 mol/dl である請求項 4 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【請求項 6】

接液面側に被検出ガスと反応する作用極を備え、前記被検出ガスの透過が可能で、かつ撥水性を備えた隔膜と、電解液及び対極を収容する容器と、前記作用極及び前記対極から検出信号を取り出すリード部とからなる電気化学式ガスセンサにおいて、

前記隔膜が導電性を有し、前記リード部が前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、その背面を前記容器を構成する部材により前記隔膜に圧接されている電気化学式ガスセンサ。

【請求項 7】

前記隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体に構成されている請求項 6 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【請求項 8】

前記容器の少なくとも一部が導電性材料により構成され、前記導電性材料の領域が、前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、前記容器が前記リード部を兼ねる請求項 6 に記載の電気化学式ガスセンサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気化学式ガスセンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は、通気性隔膜を介して被検出ガスを取り込み、作用極部材と対極部材との間に生じる酸化、還元電流を検出信号とする電気化学式ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学式ガスセンサは、電解液を収容した容器の一部にガスの透過が可能な多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を張設し、これの電解液側に被検出ガスに対して触媒作用を有し、かつ導電性を有する触媒電極層を形成するとともに、触媒電極層から離間させて配置された対極部材との間に流れる電解電流を検出するように構成されている。

このような電気化学式ガスセンサによりアルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)、シラン(SiH_4)、ゲルマン(GeH_4)、ジボラン(B_2H_6)等のハイドライドガスを検出すると、大気中に存在するオゾンや塩化水素の影響を受けて目的ガスの測定精度が低下するという問題がある。

また、このような電気化学式ガスセンサにより大気中の二酸化窒素を検出しようとする、比較的高い濃度で存在するオゾンの影響を受けるため、二酸化窒素の測定精度が低下するという問題がある。

なお、本発明の作用極部材と類似する構成を備えた特許文献1には、塩素、硫化水素に対して高い感度を有するセンサであり、ハイドライドガスや、二酸化窒素に対する顕著な効果を期待できる構成は開示されていない。

すなわち、特許文献1に開示されたガスセンサは、基本的には導電性物質をポリテトラフルオロエチレンに分散させた疎水性多孔質膜を検知電極(作用極)として使用するもので、これの表面に形成された金、白金、銀、パラジウムの薄膜はあくまで補助材でしかなく、さらに電解液も塩化カリウムである。

【0003】

このようにリード部が、作用極に接触するように配置されている関係上、電解液とも接触することになり、電解液が強酸性のものである場合には耐食性の点から白金などの貴金属を使用する必要がありコストが上昇し、またリード部と隔膜(作用極)とのわずかな間隙から電解液が漏洩するため、嚴重なシール構造を必要とするなどの問題がある。

また、特許文献1に開示されたガスセンサは、基本的には導電性物質をポリテトラフルオロエチレンに分散させた疎水性多孔質膜を検知電極(作用極)として使用し、疎水性多孔質膜に導電体を接しさせて検出信号を取り出すことが記載されているが、疎水性多孔質膜をチューブ状に形成したもので、被検出ガスを取り込むためや、電解液との封止のための構造が特殊化し、構造が複雑化するという問題がある。

【特許文献1】特開平1-239446号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、ハイドライドガスに対する検出感度の向上と、塩化水素やオゾンによる干渉誤差を可及的に抑えることができる電気化学式ガスセンサを提供することである。

また本発明の他の目的は、リード部を電解液から隔離して配置するとともに、リード部と隔膜とのコンタクトを高い信頼性で確保することができる新規な電気化学式ガスセンサを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

このような課題を達成するために請求項1の発明においては、通気性隔膜を介して被検出ガスを電解液に取り込み、前記通気性隔膜に形成された電極触媒層と対極との間の流れ

る電解電流により被検出ガスの濃度を検出する電気化学式ガスセンサにおいて、前記通気性隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成され、前記通気性隔膜の電解液側に電極触媒層を形成して構成されている。

【0006】

また請求項6の発明においては、接液面側に被検出ガスと反応する作用極を備え、前記被検出ガスの透過が可能で、かつ撥水性を備えた隔膜と、電解液及び対極を収容する容器と、前記作用極及び前記対極から検出信号を取り出すリード部とからなる電気化学式ガスセンサにおいて、前記隔膜が導電性を有し、前記リード部が前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、その背面を前記容器を構成する部材により前記隔膜に圧接されている。

【発明の効果】

【0007】

請求項1の発明によれば、ジボラン、ゲルマン、シラン、アルシン、セレン化水素、ホスフィン等のハイドライドガスを測定する目的で使用した場合には、オゾンや塩化水素による干渉を排除して高い感度で、しかも長期間安定して検出することができる。

また、大気中に存在する二酸化窒素を測定する目的で使用した場合には、大気に比較的高濃度で含まれているオゾンの影響を排除して二酸化窒素だけを高い精度と感度で測定することができる。

【0008】

請求項6の発明によれば、リード部が隔膜により電解液と分離されているため、電解液による腐食を受けることがなく、また隔膜の電解液側にはリード部などの凸部となる介在物が存在しないため、可及的に平面を維持できて容器との間の液密性を確保しつつ、かつ容器を構成する部材に圧接されるため確実なコンタクトを図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

そこで、以下に本発明の詳細を図示したこの実施例に基づいて説明する。

図1は、本発明の電気化学式ガスセンサの一実施例を示すものであって、硫酸からなる電解液6を収容する容器1の相対向する壁には貫通孔からなる窓2、3が形成され、作用極部材4'（通気性隔膜4及び電極触媒層13）と対極部材5'（通気性隔膜5及び電極14）がそれぞれ張設され、電解液6とは反対側の面にそれぞれリード部7、8が配置され、リード部7、8の外側に環状パッキン9、10を介装して固定リング11、12により固定されている。

なお、電解液6を構成する硫酸は、吸湿性を有するため、環境の相対湿度が3乃至96%RHの範囲であれば10～70wt%(1乃至11.5mol/dl)となる。

【0010】

次に作用極部材4'について説明する。

作用極部材は、ハイドライドガスの透過が可能な通気性隔膜4と、これの一方の面に金(Au)の薄膜からなる電極触媒層13とにより構成されている。

電極触媒層13となる金の薄膜は、金(Au)を蒸着したり、スパッタリングしたり、イオンプレーティングして形成されている。

【0011】

一方、隔膜4は、次の工程で製造されている。

アセチレンカーボンブラックの微粉末に界面活性剤を添加して、超音波分散機により十分に分散させる。ついでフッ素系樹脂の微粉末を添加して分散混合し、イソプロピルアルコールを加えて分散物を凝縮させてろ過し、乾燥させる。

【0012】

乾燥物に溶溶トナフサで十分に混練して膜状にロール圧延し、ナフサを揮散させてシートを得る。このシートをエチルアルコールを収容したる抽出機に入れて界面活性剤を除去し、乾燥後にホットプレスしてガスの透過が可能なシートを得る。

【0013】

なお、フッ素系樹脂粉末としては、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン(F E P)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニールエーテル共重合体(P E A)、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体(E T F E)、ポリビニリデンフルオライド(P V D F)、ポリクロロトリフルオロエチレン(P C T F E)など、微粉末化が可能なフッ素系の樹脂を使用することができる。

【0014】

そして、各リード部7、8は、それぞれ容器1に穿設された貫通孔からなる引き出し孔15、16から外部に引き出され、必要に応じてプラグ17、18を介装して接着剤19、20により封止されている。

【0015】

この実施例によれば、図2に窓2の側を代表して示したように、窓2(3)を区画する容器1の壁面1a(1b)と隔膜4(5)との間には従来のようにリード部などの介在物が存在しないため、均一に圧接されて液密構造を容易に構成できる。

また、隔膜4(5)の表面側、つまり電解液6に非接触な面に圧接されたリード部7、8の先端部7a(8a)が作用極部材を構成する隔膜4の導電性により電極触媒層13と導電関係を形成する。

【0016】

なお、この実施例では、対極部材も作用極部材と同様に導電性を有する隔膜5に、金(Au)の電極層14を形成して構成されているから、電解液6に非接触な面に圧接されたリード部8の、扁平に成形された先端部8aが隔膜5の導電性により電極層14と導電関係を形成する。

【0017】

このように、リード部7、8は、隔膜4、5により電解液6と完全に隔離されているため、卑貴金属で構成されていても、腐食を受けることがなく、材料費の低減を図ることができる。

【0018】

なお、この実施例では、対極部材を作用極部材と同種の構造としているが、作用極形成材料である白金(Pt)やルテニウム(Ru)を電解液6に浸漬してリード部8により外部に引き出すようにしても同様の作用を奏することは明らかである。

【0019】

この実施例においてガス取入口である窓2から流入した被検出ガスは、作用極部材4'の隔膜4の細孔を通過して電極触媒層13に到達し、対極部材の電極層14との間に被検出ガスの濃度に対応する電解電流が流れるから、この電流を検出することにより被検出ガスの濃度を測定することができる。

【0020】

一方、被検出ガスにオゾンや塩化水素などの妨害ガスが含まれている場合には、これらオゾンや塩化水素は、ハイドライドガスや二酸化窒素に比較して作用極部材4'を構成する隔膜4の成分であるカーボンブラックの微粉末に吸着され易いため、電極触媒層13に到達することができない。

これにより、オゾンや塩化水素に起因する電解電流の発生が皆無となり、被検出ガスを高い精度で測定することができる。

【0021】

(測定例)

ハイドライドガスである5ppmのジボラン(B₂H₆)、0.8ppmのゲルマン(GeH₄)、0.5ppmのアルシン(AsH₃)、8ppmのシラン(SiH₄)、0.5ppmのホスフィン(PH₃)、及び1ppmのセレン化水素(SeH₂)をそれぞれ標準ガスとして、従来の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を使用した作用極部材と、本発明の作用極部材4'とを使用した電気化学式ガスセンサにより測定したところ、表1に示したように検出感度(検出力比)は、表1に示したようにジボランに対して2.3倍、ゲルマンに対しては3.8倍、アルシンに対しては2.3倍、シランに対しては3.6倍、ホスフィンに対しては2.

4 倍、及びセレン化水素 (SeH_2) に対しては、1.8 倍の感度を示した。

【0022】

【表 1】

ガス名/濃度	センサ出力		出力比
	本発明	従来品	
B_2H_6 / 5ppm	$5.95 \mu\text{A}$	$0.26 \mu\text{A}$	23倍
GeH_4 / 0.8ppm	$0.57 \mu\text{A}$	$0.15 \mu\text{A}$	3.8倍
AsH_3 / 0.5ppm	$1.36 \mu\text{A}$	$0.59 \mu\text{A}$	2.3倍
SiH_4 / 8ppm	$3.72 \mu\text{A}$	$1.02 \mu\text{A}$	3.6倍
PH_3 / 0.5ppm	$1.60 \mu\text{A}$	$0.67 \mu\text{A}$	2.4倍
SeH_2 / 1ppm	$6.62 \mu\text{A}$	$3.60 \mu\text{A}$	1.8倍

【0023】

また、濃度 0.5 ppm のアルシン (AsH_3)、8 ppm のシラン (SiH_4)、及び 0.5 ppm のホスフィン (PH_3) それぞれを継続的に測定して、63 日目の出力、257 日目の出力を、従来品と比較したところ、表 2 ないし表 4 に示したように本発明の出力低下率は、従来品よりもかなり小さくなり、従来品よりも長期安定性を有することが判明した。

【0024】

【表 2】

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$1.36 \mu\text{A}$	$1.2 \mu\text{A}$	88%
従来品	$0.59 \mu\text{A}$	$0.44 \mu\text{A}$	75%

【0025】

【表 3】

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$3.72 \mu\text{A}$	$3.22 \mu\text{A}$	87%
従来品	$1.02 \mu\text{A}$	$0.78 \mu\text{A}$	76%

【0026】

【表 4】

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$1.60 \mu\text{A}$	$1.44 \mu\text{A}$	90%
従来品	$0.67 \mu\text{A}$	$0.52 \mu\text{A}$	78%

【0027】

また、2 ppm の二酸化窒素 (NO_2)、0.3 ppm のオゾン (O_3)、及び 6 ppm の塩化水素 (HCl) を標準ガスとして、従来の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を使用した作用極部材と、本発明の作用極部材 4' とを使用した電気化学式ガスセンサにより測定したところ、表 5 に示したように本発明のものは、検出感度 (検出出力比) が 2 倍、0.04 倍、及び 0.32 倍となった。

このように、本発明の電気化学式ガスセンサは、オゾン (O_3) に対する感度が低下する一方、二酸化窒素に対する感度が上昇するから、大気中の二酸化窒素を検出する目的で使用する場合には、オゾンによる干渉を抑えて二酸化窒素を高い感度と、精度で測定することができる。

【0028】

【表5】

ガス名/濃度	センサ出力		出力比
	本発明	従来品	
NO ₂ / 2ppm	1.2 μ A	0.60 μ A	2倍
O ₃ / 0.3ppm	0.02 μ A	0.53 μ A	4%
HCL / 6ppm	1.4 μ A	4.4 μ A	32%

【0029】

なお、上述の実施例においては電解液として硫酸を使用した場合について説明したが、電気化学式ガスセンサに使用可能な電解液、たとえばリン酸の水溶液、硫酸ナトリウムの水溶液、硝酸カリウムの水溶液などを使用しても、ジボラン (B₂H₆)、ゲルマン (GeH₄)、シラン (SiH₄)、アルシン (AsH₃)、セレン化水素 (SeH₂)、ホスフィン (PH₃)、二酸化窒素 (NO₂) を、従来の作用極部材よりも高い感度で検出することができた。

【0030】

また、リチウム電池などの電解液として使用されている有機電解質であるプロピレンカーボネート (炭酸プロピレン) を電解液として使用しても同様に、ジボラン (B₂H₆)、ゲルマン (GeH₄)、シラン (SiH₄)、アルシン (AsH₃)、セレン化水素 (SeH₂)、ホスフィン (PH₃)、二酸化窒素 (NO₂) を、従来の作用極部材よりも高い感度で検出することができた。

すなわち、電解液としてプロピレンカーボネートを使用し、0.5 ppm のアルシン (AsH₃) を本発明の作用極部材を使用したセンサで測定したところ 0.75 μ A であったのに対して、従来の作用極部材を用いたセンサでは 0.42 μ A であった。

【0031】

なお、上述の実施例においてはリード部 7、8 を用いて電極触媒層 13、14 を外部に導電的に引き出すようにしているが、図 3 に示したように容器を金属等の導電性材料からなるキャップ 21、22 で構成する場合には、キャップ 21 が隔膜 4 に接触するため、キャップ 21 に上述のリード部の機能を兼ねさせることができる。

【0032】

すなわち、キャップ 21、22 はそれぞれ環状のパッキン 23 を介して液密に一体に嵌合されて容器を構成しており、一方のキャップ 21 には窓 21a が形成されていて、この窓 21a に対向するように前述の作用極として作用する電極触媒層 24 が形成された導電性の隔膜 27 が、電極触媒層 24 を容器内部側として配置され、電極触媒層 24 に接するように電解液を含浸した多孔質セラミック板 25、対極として機能する電極 26、及び前述と同様の導電性を有する隔膜 28 とを順次積層されて收容されている。なお、対極として機能する電極 26 は隔膜 28 の容器内部側の表面に一体に形成されている。

【0033】

このような構造を採ることにより、特別なリード線の引き出し構造を必要とすることなく、キャップ 21 に電極触媒層 24 が形成された導電性を有する通気性隔膜 24、電解液を含浸した多孔質セラミック板 25、対極として機能する電極 26 が形成された導電性を有する通気性隔膜 27 を順次積層し、パッキン 23 により他方のキャップ 21、22 を封止することで、一方のキャップ 21 が導電性を有する通気性隔膜 27 を介して電極触媒層 24 に、またキャップ 22 が導電性を有する通気性隔膜 28 を介して電極 26 に導通し、特別なリード線の接続作業を必要とすることなくセンサを簡単に組み立てることができる。

【0034】

図 4 は、本発明の他の実施例を示すものであって、この実施例においては、図 1 に示した実施例における固定リング 11、12 に替えて電極触媒層 13 が形成された導電性を有する通気性隔膜 4、対極として機能する電極 14 が形成された導電性を有する通気性隔膜



5をそれぞれ絶縁性材料からなる容器33に対向するように配置し、対向する2つの平面をなすそれぞれの外面を挟むように周面に金属バンド30、31を巻回して固定したものである。

この実施例によれば、電極触媒層13、対極となる電極14は、それぞれの導電性を有する通気性隔膜4、5の導電性により金属バンド30、31と導電関係を形成するから、これら金属バンド30、31がリード部として作用する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の電気化学式ガスセンサの一実施例を示す断面図である。

【図2】同上電気化学式ガスセンサのリード部近傍(図1の符号Aの領域)を拡大して示す図である。

【図3】本発明の電気化学式ガスセンサの他の実施例を示す断面図である。

【図4】本発明の電気化学式ガスセンサの他の実施例を示す断面図である。

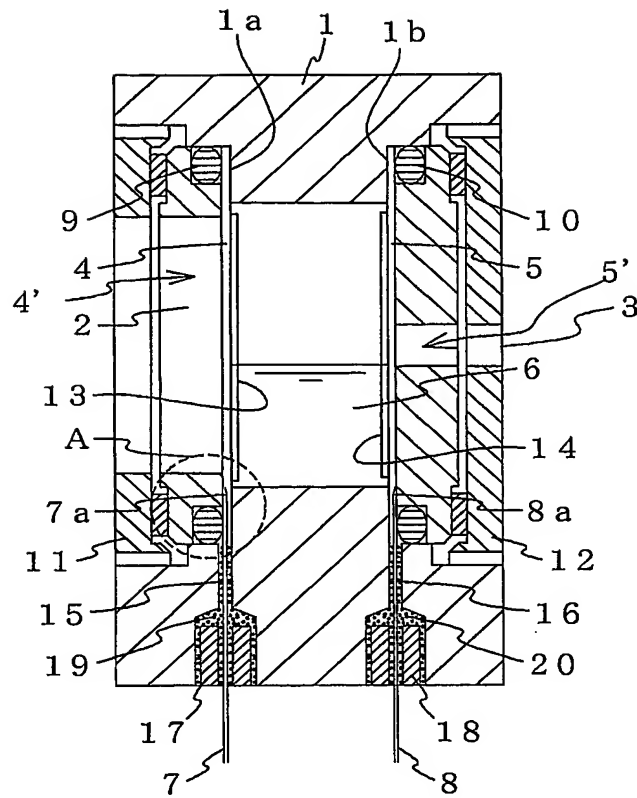
【符号の説明】

【0036】

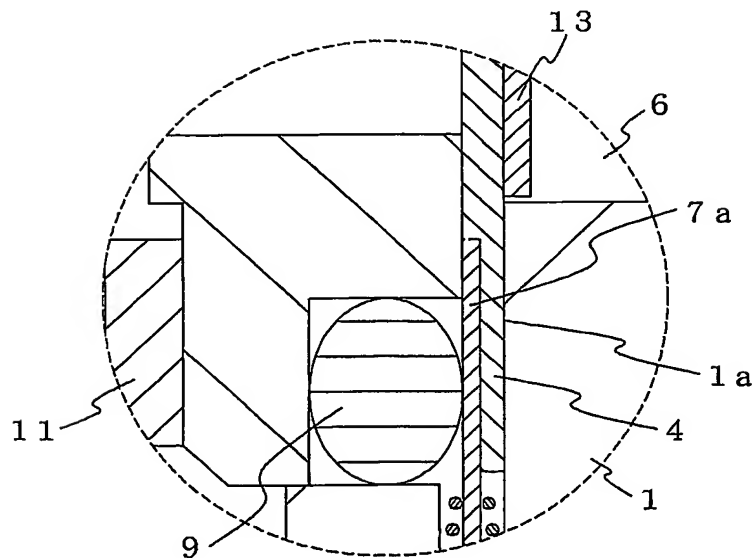
1	容器	2	ガス取入口である窓	4	導電性を有する通気性隔膜	4'					
作用極部材		5'	対極部材	5	通気性隔膜	14	電極	6	電解液	7	
、8	リード部	11、12	固定リング	13	電極触媒層	17、18	プラグ				
24	電極触媒層	25	多孔質セラミック板	26	対極とし機能する電極						
27、28	導電性を有する通気性隔膜	30、31	金属バンド	33	容器						



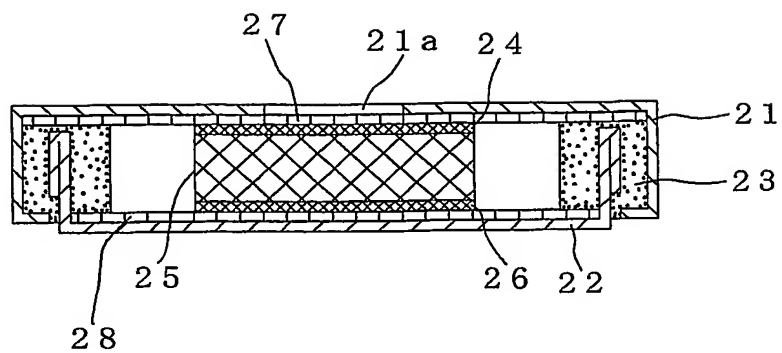
【書類名】 図面
【図 1】



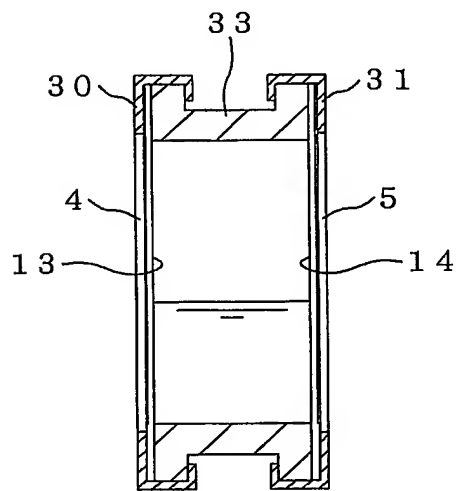
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**【書類名】 要約書****【要約】**

【課題】 干渉誤差を可及的に抑えることができる電気化学式ガスセンサを提供する。

【解決手段】 通気性隔膜を介して被検出ガスを電解液に取り込み、被検出ガスの濃度に対応した電気信号を出力する電気化学式ガスセンサにおいて、作用極部材 4' を構成する通気性隔膜 4 が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成され、通気性隔膜 4 の電解液 6 の側に電極触媒層 13 を形成して構成されている。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 3 7 0 8 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 5 0 4 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号

氏 名

理研計器株式会社



特願 2003-370897

出願人履歴情報

識別番号 [000165952]

1. 変更年月日	1999年 7月 7日
[変更理由]	住所変更
住 所	山梨県甲府市北口1-6-24-604
氏 名	古屋 長一